

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-131908

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08K 5/13
C08K 5/16
C08K 5/375
C08K 5/42
C08L 25/18
C08L 61/32
C08L 63/00
C08L101/06
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-320866

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.2000

(72)Inventor : ADEGAWA YUTAKA

(54) NEGATIVE RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAM OR X-RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative chemical amplification type resist composition for electron beam or X-ray, which satisfies the properties such as sensitivity, resolution, preservation stability of a resist liquid, PCD(Post Coating Delay) and PED(Post Exposure Delay) stability in the use of electron beam or X-ray by solving the problem on performance improvement technique in the microfabrication of a semiconductor device using electron beam or X-ray.

SOLUTION: The negative resist composition for electron beam or X-ray contains a N-hydroxyimide sulfonate compound (A) as a compound generating an acid by the irradiation with electron beam or X-ray, a resin (B) containing a repeating unit containing phenol structure having at least one OH group at the meta-position, having the molecular weight distribution of 1.0-1.5 and insoluble in water and soluble in an alkaline aqueous solution and a cross-linking agent (C) cross-linking with the resin (B) by the action of the acid of (C).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-131908

(P2002-131908A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	4 J 0 0 2
5/16		5/16	
5/375		5/375	
5/42		5/42	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-320866 (P2000-320866)

(22) 出願日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して感度、解像度、レジスト液の保存安定性、PCD、PED安定性の諸特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】 A) 電子線又はX線の照射により、酸を発生する化合物としてN-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物、(B) メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有し、分子量分布が1.0~1.5の範囲にある、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、及び(C) 酸の作用により(B)の樹脂と架橋を生じる架橋剤を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(2)

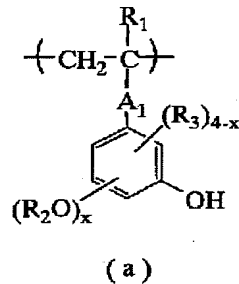
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 電子線又はX線の照射により、酸を発生する化合物としてN-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物、(B) メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有し、分子量分布が1.0～1.5の範囲にある、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、及び(C) 酸の作用により(B)の樹脂と架橋を生じる架橋剤を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (B) 成分の樹脂が、一般式(a)の繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【化1】



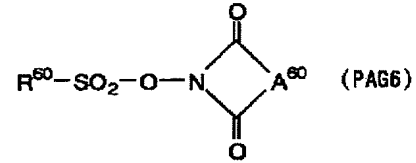
式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。 x は0～3の整数を表す。 R_2 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。また複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成しても良い。 A_1 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO₂-、-O-CO-R₅-、-CO-O-R₆-、又は-CO-N(R₇)-R₈-を表す。 R_5 、 R_6 及び R_8 は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良く、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【請求項3】 (A) 電子線又はX線の照射により、酸を発生する化合物が、下記一般式(PAG6)で表される

2

N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【化2】



10

R_{60} は、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を示す。 A_{60} は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、環状アルケニレン基、又はアリーレン基を示す。

【請求項4】 更に(D)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項5】 (C) 成分の架橋剤が、ヒドロキシメチル化、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したフェノール化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項6】 (C) 成分の架橋剤が、アルコキシメチル化又はアシルオキシメチル化したメラミン化合物又は樹脂、もしくはアルコキシメチル化又はアシルオキシメチル化したウレア化合物又は樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項7】 75 keV以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型レジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるま

50

(3)

3

でになってきている。更に、電子線あるいはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】特に電子線あるいはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。電子線リソグラフィは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程で化合物にエネルギーを供給し、レジスト材料の反応を生起し画像を形成させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられ、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、及び酸架橋剤から成る化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0004】従来よりネガ化学増幅型レジストに対し、種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。例えば特許第2505033号、特開平3-170554号、特開平6-118646号にはノボラック型フェノール樹脂、特開平7-311463号、特開平8-292559号には分子量分布を狭めたポリビニルフェノール樹脂、特開平3-87746号、特開平8-44061号には水素添加により一部環状アルコール構造に変換したフェノール樹脂、特開平7-295200号、特開平8-152717号にはポリビニルフェノールのOH基の一部をアルキル基で保護した樹脂、特開平8-339086号にはアシル基等の酸に不活性な保護基を有するポリビニルフェノール樹脂、特開平6-67431号、特開平10-10733号にはスチレンと共重合したポリビニルフェノール樹脂、特開平9-166870号には(メタ)アクリレートモノマー類と共重合したポリビニルフェノール樹脂、更に特開平8-240911号にはカルボキシ基を有する樹脂が開示されている。

【0005】また酸発生剤については、特公平8-3635号には有機ハロゲン化合物、特開平2-52348号にはBr、Clが置換した芳香族化合物、特開平4-367864号、特開平4-367865号にはBr、Clが置換したアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特開平2-150848号、特開平6-199770号にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特開平3-87746号にはハロアルカンスルホネート化合物、特開平4-210960号、特開平4-217249号にはジアゾジスルホン化合物、又はジアゾスルホン化合物、特開平4-336454号にはBr、I置換

4

アルキルトリアジン化合物、特開平4-291258号にはスルホンアミド、スルホンイミド化合物、特開平4-291259号には多価フェノールのスルホン酸化合物、特開平4-291260号、特開平4-291261号、特開平6-202320号にはナフトキノンジアジド-4-スルホネート化合物、特開平5-210239号にはジスルホン化合物、特開平6-236024号にはN-オキシイミドスルホネート化合物、米国特許第5344742号にはベンジルスルホネート化合物等が開示されている。

【0006】更に酸架橋剤に対しては、特開平3-75652号、特開平5-181277号、特開平7-146556号にはメトキシメチルメラミン化合物、特開平4-281455号、特開平5-232702号、特開平6-83055号にはアルコキシメチルエーテル基を有する化合物、特開平5-281715号にはオキサジン化合物、特開平5-134412号、特開平6-3825号にはアルコキシアルキル基を有する芳香族化合物、特開平6-194838号にはトリオキサン化合物の他、特開平1-293339号記載のアルコキシメチルウリル化合物等が開示されている。

【0007】但しこれらの化合物の何れの組み合わせにおいても、高感度、高解像力、プロファイルとともに、レジスト液の安定性、引き置き経時安定性(PCD、PED)を満足させることは困難であった。ここでPCD(Post Coating Delay)安定性とは、基板にレジスト組成物を塗布後、照射装置内あるいは装置外で放置した場合の塗膜安定性であり、またPED(Post Exposure Delay)安定性とは、照射後に加熱操作を行なうまでの間照射装置内あるいは装置外で放置した場合の塗膜安定性である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上及び従来の問題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して感度、解像度、プロファイル、レジスト液の保存安定性、PCD、PED安定性の諸特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。更に半導体素子の量産性に適合した次世代EB照射装置(スルーブットの向上を目指した、EBブロック照射機又はEBステッパー(逐次縮小投映照射機))に対応できる、高感度を示す電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

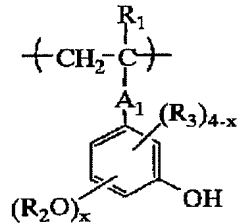
5

【0010】(1) (A) 電子線又はX線の照射により、酸を発生する化合物としてN-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物、(B) メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有し、分子量分布が1.0～1.5の範囲にある、水不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂、及び(C) 酸の作用により(B)の樹脂と架橋を生じる架橋剤を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0011】(2) (B) 成分の樹脂が、一般式(a)の繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0012】

【化3】



(a)

【0013】式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。 x は0～3の整数を表す。 R_2 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。また複数の R_2 のうちの一つ、複数の R_3 のうちの一つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成しても良い。 A_1 は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO₂-、-O-CO-R₅-、-CO-O-R₆-、又は-CO-N(R₇)-R₈-を表す。 R_5 、 R_6 及び R_8 は、同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良く、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0014】(3) (A) 電子線又はX線の照射により

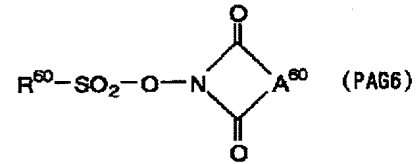
(4)

6

酸を発生する化合物が、下記一般式(PAG6)で表されるN-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物であることを特徴とする(1)または(2)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0015】

【化4】



【0016】 R^{60} は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 A^{60} は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、環状アルケニレン基、又はアリーレン基を示す。

(4) 更に(D) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(3)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0017】更に、以下の態様が好ましい。

(5) (C) 成分の架橋剤が、ヒドロキシメチル化、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したフェノール化合物であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(6) (C) 成分の架橋剤が、アルコキシメチル化又はアシルオキシメチル化したメラミン化合物又は樹脂、もしくはアルコキシメチル化又はアシルオキシメチル化したウレア化合物又は樹脂であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(7) 75 keV以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(1) 本発明(B)のアルカリ可溶性樹脂

本発明においてアルカリ可溶性樹脂は、樹脂の主要連鎖骨格に連結する部位からメタ位に、少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含む繰り返し単位を含有する樹脂であり、分子量分布が1.0～1.5の範囲にあるアルカリ可溶性樹脂である。化学増幅型ネガレジストにおいては、活性光線、放射線、又は電子線などの照射により発生した酸触媒の作用により、架橋剤とアルカリ可溶性樹脂が反応し架橋構造を形成してアルカリ現像液に不溶する。この際、メタ位に少なくともOH基を1個有するフェノール構造を含有するアルカリ可溶性樹脂を用いた場合、更に樹脂の分子量分布を小さくし、より均

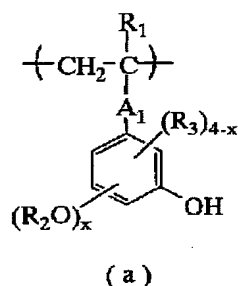
(5)

7

一な分子量を有する樹脂を用いた場合に、特異的に架橋効率が向上し感度が増大することが判明した。このような樹脂としては、好ましくはm-ポリビニルフェノール樹脂、m-ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びm-ポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂、m-フェノール骨格を有する(メタ)アクリレートポリマー等の樹脂を広く使用することができるが、より好ましくは一般式(a)で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール系の樹脂を挙げることができる。

【0019】

【化5】



【0020】式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、オキシアルキル基又はハロアルキル基を表す。 x は0～3の整数を表す。 R_2 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、あるいはアシル基を表す。 R_2 が複数存在するとき、複数の R_2 は同じでも異なってもよい。 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。 R_3 が複数存在するとき、複数の R_3 は同じでも異なってもよい。また複数の R_2 のうち二つ、複数の R_3 のうち二つ、又は R_2 と R_3 は、結合して環を形成しても良い。

【0021】 A_1 は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO₂-、-O-CO-R₅-, -CO-O-R₆-, -CO-N(R₇)-R₈-を表す。 R_5 、 R_6 、 R_8 は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。 R_7 は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0022】また R_1 ～ R_3 、 R_7 のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキル基であって、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル

8

基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0023】 R_2 ～ R_3 のアルケニル基としては、好ましくは炭素数2～8個のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のアリール基としては、好ましくは炭素数6～15個のアリール基であり、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。 R_2 ～ R_3 、 R_7 のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12個のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0024】 R_1 のオキシアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のオキシアルキル基であり、例えばヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、もしくはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基等の炭素数1～4個のアシル基が置換したオキシメチル基、オキシエチル基、オキシプロピル基、オキシブチル基等を挙げることができる。 R_1 のハロアルキル基としては、好ましくは炭素数1～4個のハロアルキル基であり、例えばクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を挙げることができる。 R_2 のアシル基としては、好ましくは炭素数1～10個のアシル基であり、例えばホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

【0025】 A_1 、 R_5 、 R_6 、 R_8 のアルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を挙げることができる。アルケニレン基としては、好ましくは炭素数2～6個のアルケニレン基であり、例えばエチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を挙げることができる。シクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数5～8個のシクロアルキレン基であり、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、好ましくは炭素数6～12個のアリーレン基であり、例えばフェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0026】更にこれらの基は更に置換基を有していて

9

もよい。置換基としては、例えば、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0027】また、複数の R_2 のうちの二つ、複数の R_3 のうちの二つ、又は R_2 と R_3 が結合して形成してもよい環としては、4～7員環のヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子）を含有しても良い環であり、形成した構造として、具体的にはベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、ベンゾチオフェン環等を好ましく挙げることができる。

【0028】本発明（B）の樹脂は、一般式（a）の繰り返し構造単位からのみなる樹脂であっても良いが、更に本発明のネガ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0029】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0030】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0031】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、

(6)

10

エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0032】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、 N -アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、 N -アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、 N , N -ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、 N , N -ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、 N -メチル- N -フェニルアクリルアミド、 N -ヒドロキシエチル- N -メチルアクリルアミド、 N -2-アセトアミドエチル- N -アセチルアクリルアミドなど；

【0033】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、 N -アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、 N -アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、 N , N -ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、 N , N -ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、 N -ヒドロキシエチル- N -メチルメタクリルアミド、 N -メチル- N -フェニルメタクリルアミド、 N -エチル- N -フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルな

(7)

11

ど)、アリルオキシエタノールなど;

【0034】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど);

【0035】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど;

【0036】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセ

12

トキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン;

【0037】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど);イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど);マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0038】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0039】以下に一般式(a)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

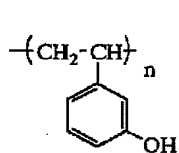
【0040】

【化6】

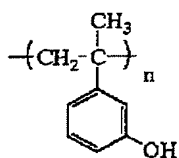
(8)

13

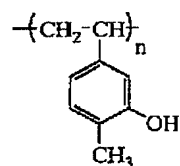
14



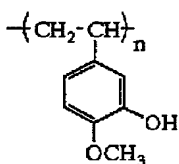
(1)



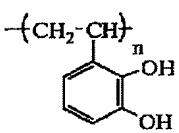
(2)



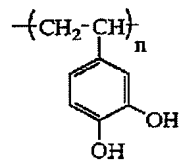
(3)



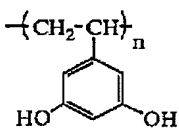
(4)



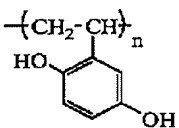
(5)



(6)



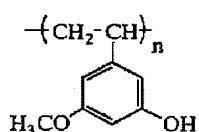
(7)



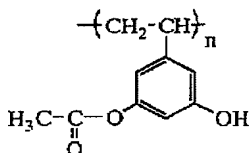
(8)



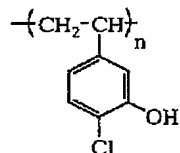
(9)



(10)



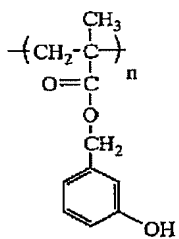
(11)



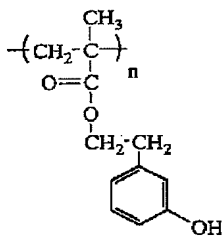
(12)

【0041】

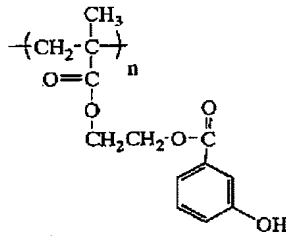
* * 【化7】



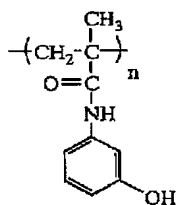
(13)



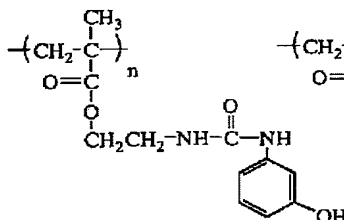
(14)



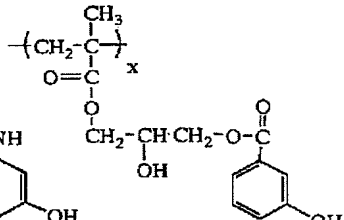
(15)



(16)



(17)

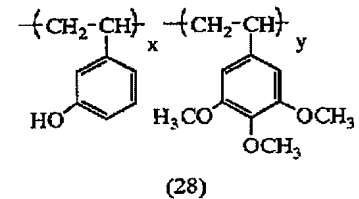
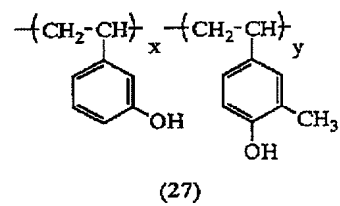
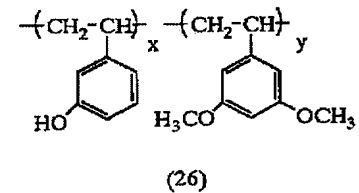
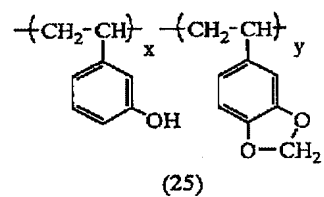
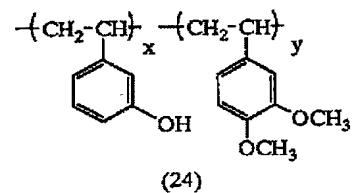
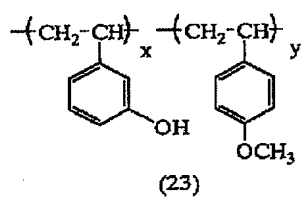
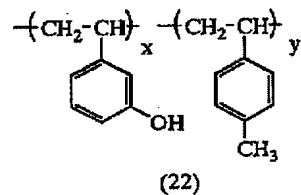
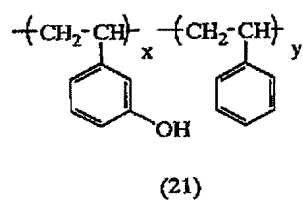
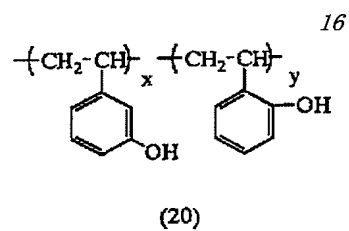
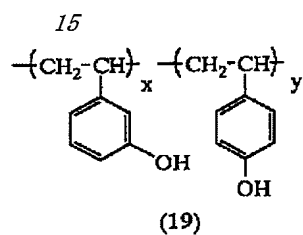


(18)

【化8】

【0042】

(9)

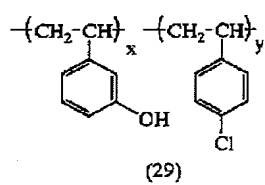


【0 0 4 3】

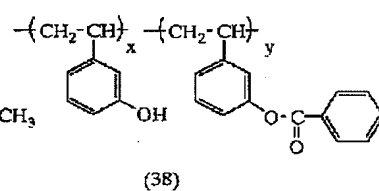
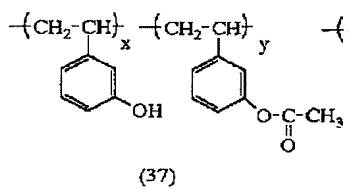
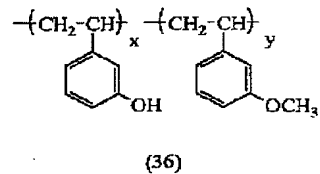
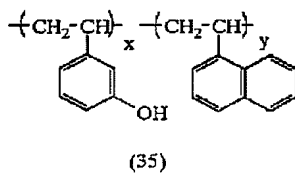
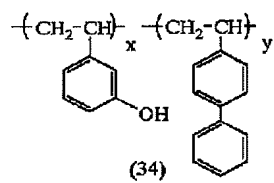
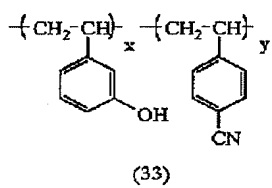
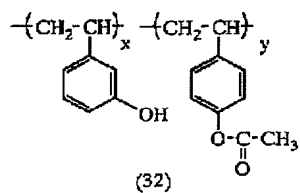
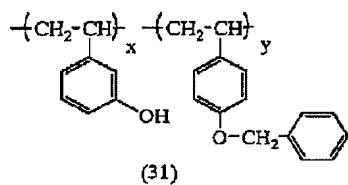
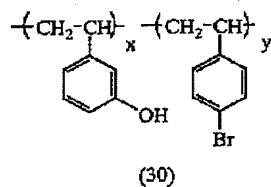
【化9】

(10)

17



18

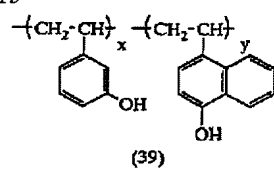


【0044】

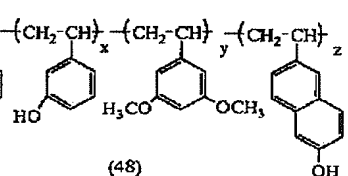
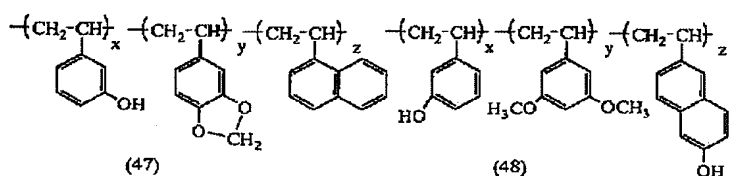
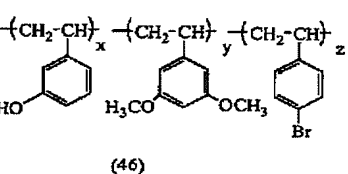
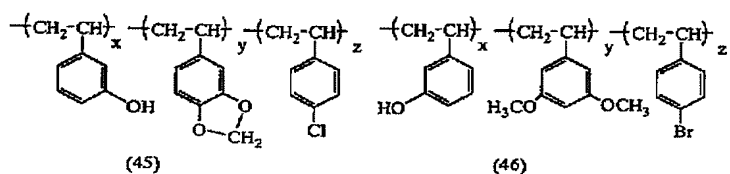
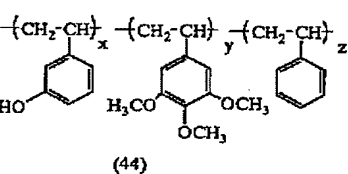
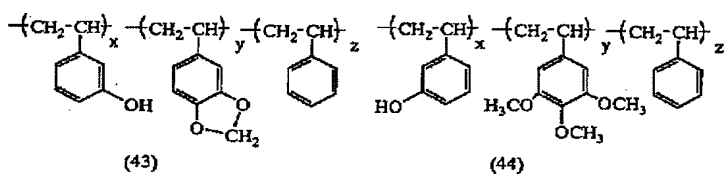
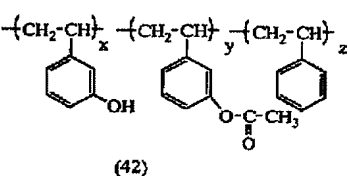
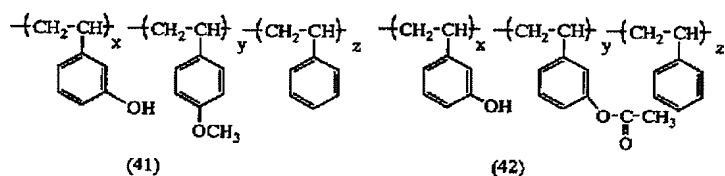
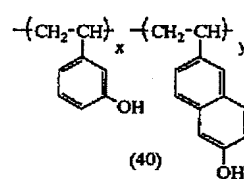
【化10】

(11)

19



20

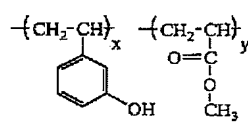


【0045】

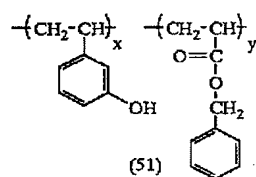
【化11】

(12)

21

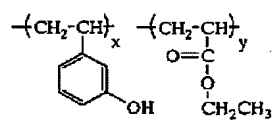


(49)

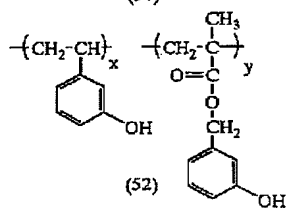


(51)

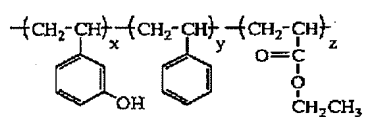
22



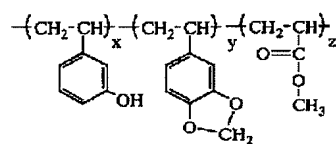
(50)



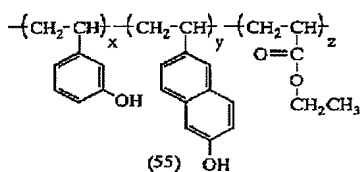
(52)



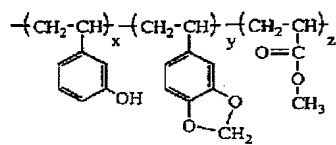
(53)



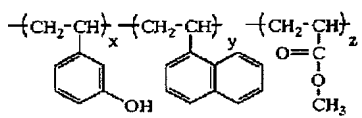
(54)



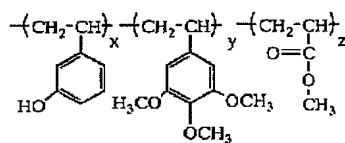
(55)



(56)



(57)



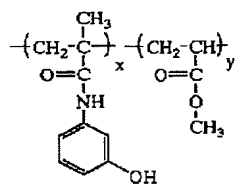
(58)

【 0 0 4 6 】

【化 1 2】

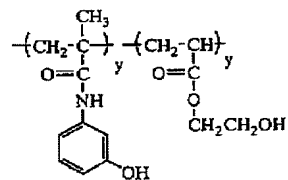
(13)

23

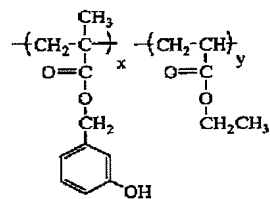


(59)

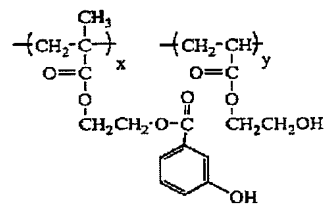
24



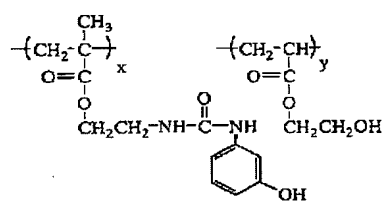
(60)



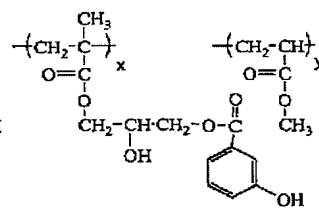
(61)



(62)



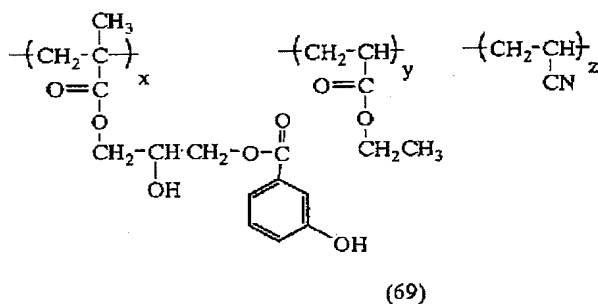
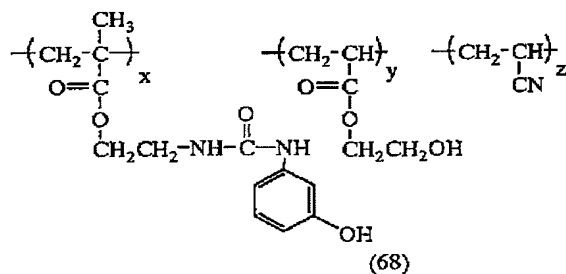
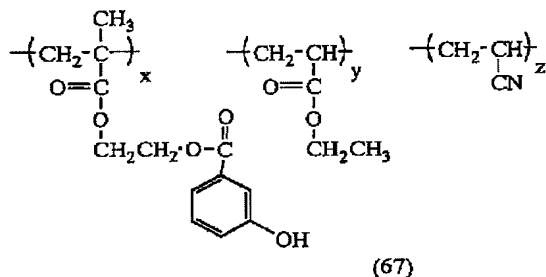
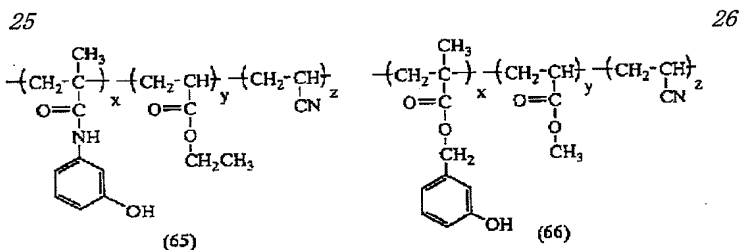
(63)



(64)

【0047】

【化13】



【0048】上記具体例中のnは正の整数を表す。x、y、zは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、 $x=30\sim95$ 、 $y=5\sim70$ 、好ましくは $x=50\sim90$ 、 $y=10\sim50$ の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、 $x=30\sim90$ 、 $y=5\sim65$ 、 $z=5\sim65$ 、好ましくは $x=50\sim90$ 、 $y=5\sim45$ 、 $z=5\sim45$ の範囲で使用される。

【0049】本発明(B)の樹脂、好ましくは一般式(a)で表される繰返し単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均(ポリスチレン標準)で、1,000~50,000、好ましくは2,000~30,000、更に好ましくは2,500~15,000の範囲で使用される。分子量分布(Mw/Mn)は1.0~1.5の範囲であり、より好ましくは1.0~1.2の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいほど、架橋効率が向上し感度が増大する。更に解像度、パターンのエ

ツジラフネス性に優れた効果を示す。ここで、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (ポリスチレン換算値) にて得られる。一般式 (a) で表される繰返し構造単位の含有量は、5~100モル%、好ましくは50~100モル%、更に好ましくは70~100モル%である。

【0050】本発明(B)に用いられる樹脂は、例えば特開平4-195138号、特開平4-350657号、特開平4-350658号、特開平6-41222号、特開平6-65333号の各明細書、Polym. J., 18巻, 1037頁(1986年)、Polym. J., 22巻, 386頁(1990年)、Makromol. Chem. Suppl., 15巻, 167頁(1989年)等に記載された方法により合成することができる。即ち、所謂リビングアニオン重合法により目

(15)

27

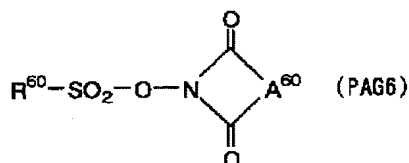
的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。またラジカル重合で合成された樹脂を溶解性の良溶剤、貧溶剤を組み合わせ、分子量分別するか、ゲルクロマトグラフィーにより分画することによっても得ることができる。これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0051】アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大100重量部まで併用することができる。以下に使用できる樹脂を例示する。例えばクレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールを適宜組み合わせたものとホルムアルデヒドとのノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、p-ヒドロキシスチレン樹脂及びその共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシ基含有 (メタ) アクリル系樹脂及びその共重合体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。樹脂 (B) の添加量は、他の併用し得るアルカリ可溶性樹脂の添加量を含め、組成物の全固形分に対し、30~95重量%、好ましくは40~90重量%、更に好ましくは50~80重量%の範囲で使用される。

【0052】[2] 本発明では、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物 (酸発生剤) として、N-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物を使用する。N-ヒドロキシリミド化合物のスルホン酸エステルとしては、次の一般式 (PAG6) で表される化合物が好ましい。

【0053】

【化14】



【0054】R⁶⁰は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。A⁶⁰は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、環状アルケニレン基、又はアリーレン基を示す。上記一般式 (PAG6) 中、R⁶⁰は、置換基を有していてもよいアルキル基 (好ましくは炭素数1~18、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、CF₃、C₄F₉等が挙げられる)、又は、置換基を有していてもよいアリール基 (好

28

ましくは炭素数6~14、具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる) を示す。

【0055】A⁶⁰は、置換基を有していてもよい、アルキレン基 (好ましくは炭素数2~10)、環状アルキレン基 (好ましくは炭素数6~14)、アルケニレン基 (好ましくは炭素数2~10)、環状アルケニレン基 (好ましくは炭素数6~14)、又はアリーレン基 (好ましくは炭素数6~14、例えばベンゼン環、ナフタレン環を含む2価の基) を示す。ここで、環状アルキレン基としては、シクロヘキサン残基、ノルボルナン残基等が挙げられる。環状アルケニレン基としては、シクロヘキセン残基、ノルボルネン残基等が挙げられる。また、上記の基中で、環状構造を有するものは、環を構成する炭素原子の代わりに酸素原子等を含んでいてもよい。

【0056】これら基が有していてもよい置換基として、好ましくは、炭素数1~4個のアルキル基、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2~5個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、樟腦残基等が挙げられる。以下、一般式 (PAG6) で示される化合物の具体例を示す。本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0057】

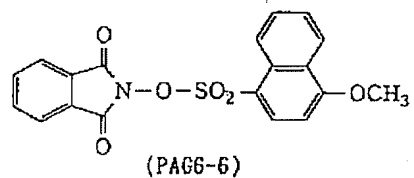
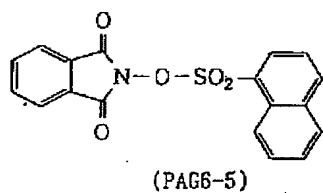
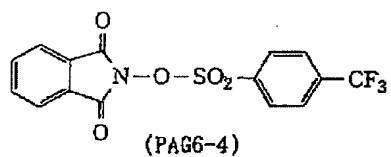
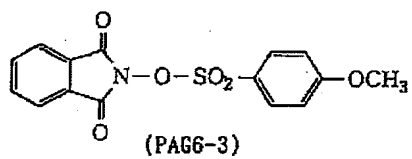
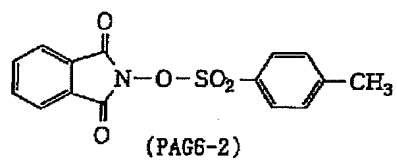
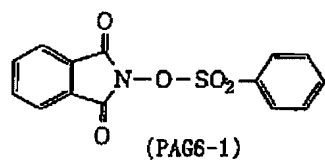
【化15】

30

50

(16)

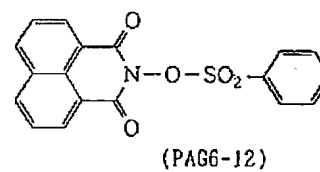
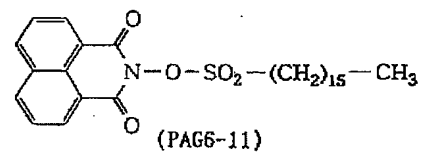
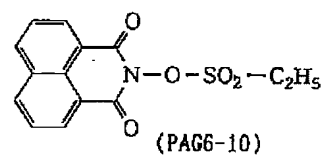
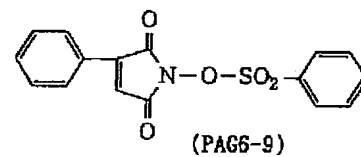
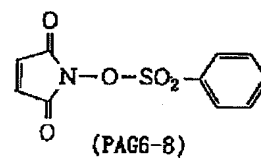
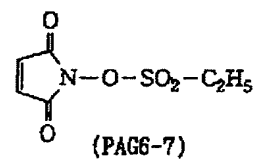
29



【0058】

【化16】

30

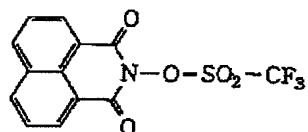


【0059】

【化17】

(17)

31

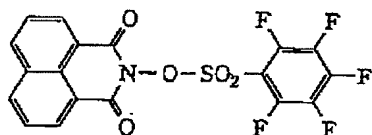


(PAG6-13)

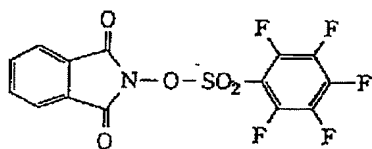
【0060】

【化18】

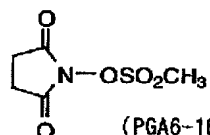
32



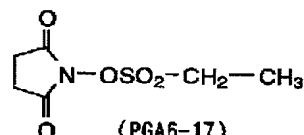
(PAG6-14)



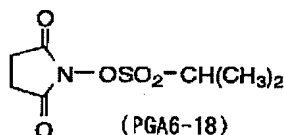
(PAG6-15)



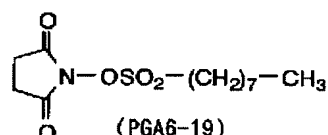
(PGA6-16)



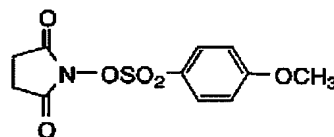
(PGA6-17)



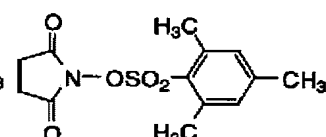
(PGA6-18)



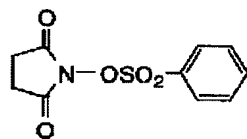
(PGA6-19)



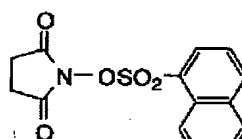
(PGA6-20)



(PGA6-21)



(PGA6-22)



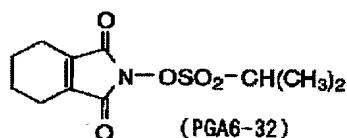
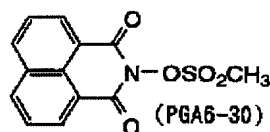
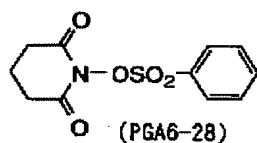
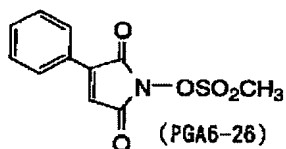
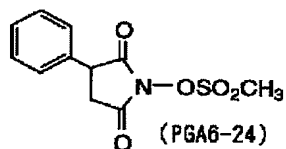
(PGA6-23)

【0061】

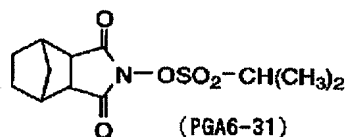
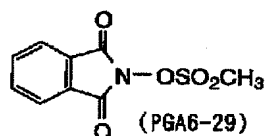
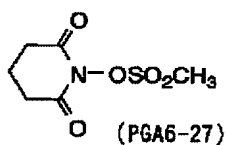
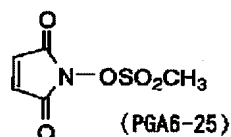
【化19】

(18)

33



34



【0062】これらの化合物は、例えばG. F. Jaubert 著、Ber., 28, 360 (1895)、D. E. Amesら著、J. Chem. Soc., 3518 (1955) 又はM. A. Stolbergら著、J. Amer. Chem. Soc., 79, 2615 (1957) 等に記載の方法により製造される。環状N-ヒドロキシイミド化合物と、R⁶⁰-SO₂Cl (式中、R⁶⁰は前記と同じ意味を有する。)で示されるスルホン酸クロリドとを、塩基性条件下に、例えば、L. Baucrら著、J. Org. Chem., 24, 1293 (1959) 等に記載の方法に従い製造することができる。本発明において、N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物は、単独で、または2種以上混合して用いられる。添加量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1~20重量%が適当であり、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~10重量%である。

【0063】尚、本発明においては、N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物に加えて、他の酸発生剤を併用してもよい。本発明で併用することのできる電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する酸発生剤としては、光カチオン重合の開始剤、光ラジカル重合の開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。また、その他の本発明に用いられる電子線又はX線の照射により酸を発

生する化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curin g ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. E d., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J.

(19)

35

Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1 445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同044, 115号、同618, 564号、同0101, 122号、米国特許第4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0064】また、これらの電子線又はX線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 15

36

3, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

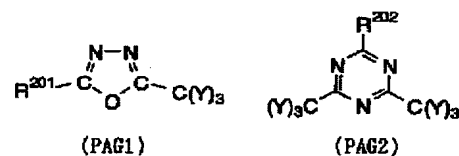
【0065】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0066】上記電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用して用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0067】

【化20】



【0068】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0069】

【化21】

40

50

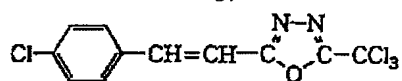
(20)

38

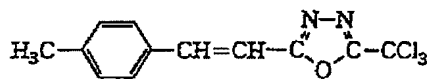
【0070】

【化22】

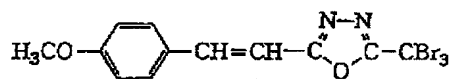
37



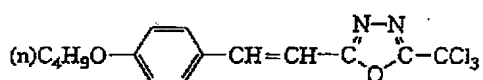
(PAG1-1)



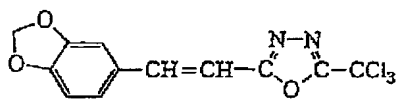
(PAG1-2)



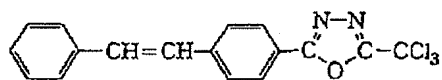
(PAG1-3)



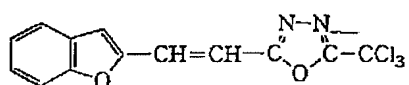
(PAG1-4)



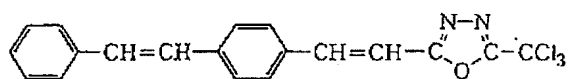
(PAG1-5)



(PAG1-6)

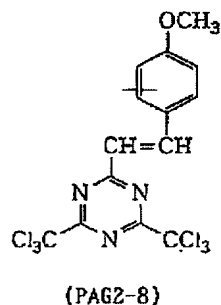
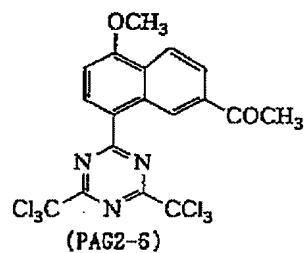
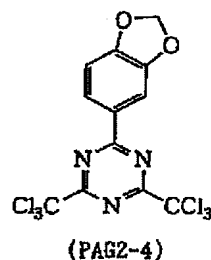
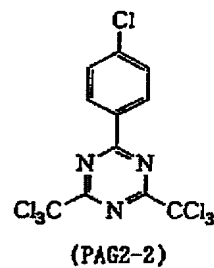
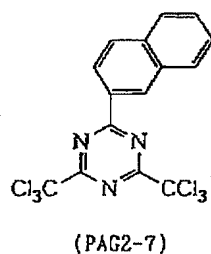
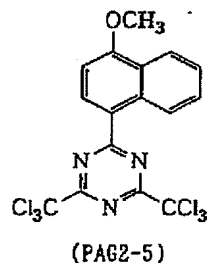
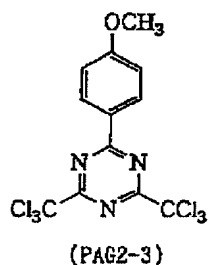
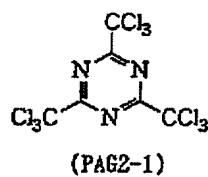


(PAG1-7)

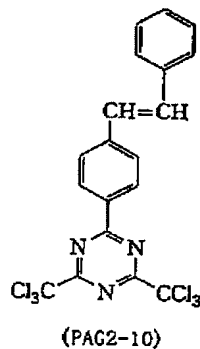
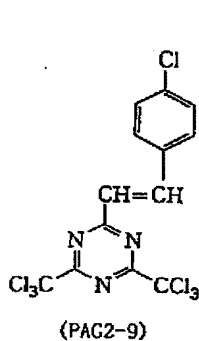


(PAG1-8)

(21)

39
1

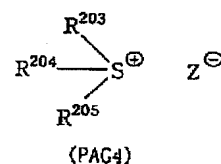
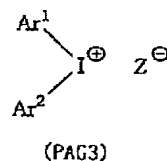
【0071】
【化23】



【0072】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0073】

【化24】



【0074】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0075】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい

(22)

41

置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒロドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

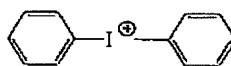
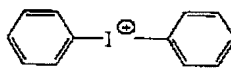
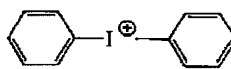
【0076】Z⁻はアニオンを表し、具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸（例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸）等の各アニオンが挙げられる。

【0077】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0078】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

* 【0079】

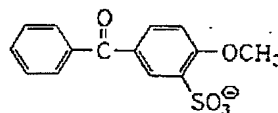
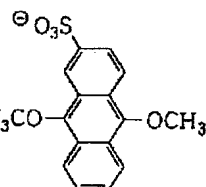
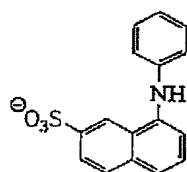
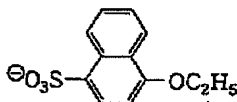
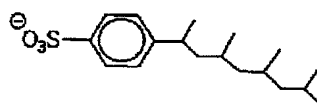
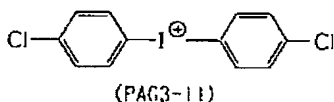
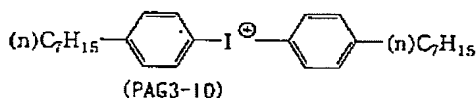
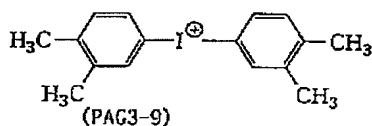
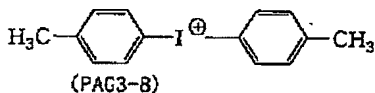
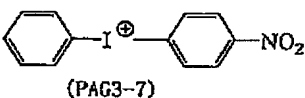
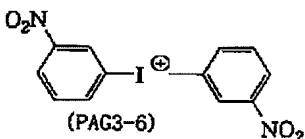
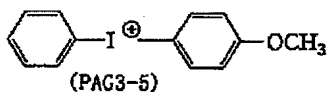
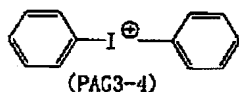
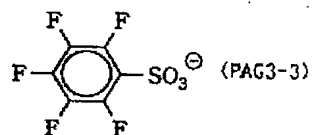
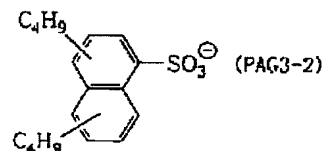
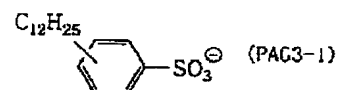
【化25】



【0080】

【化26】

42

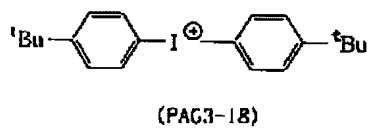
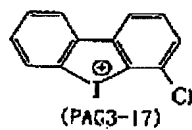
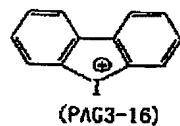
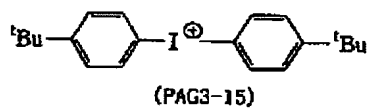
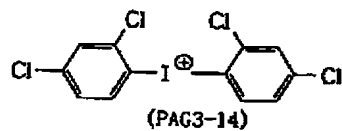
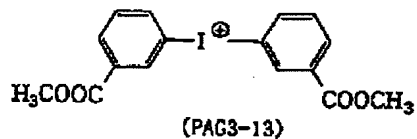
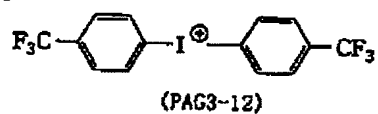


【0081】

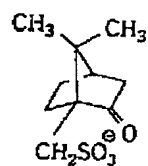
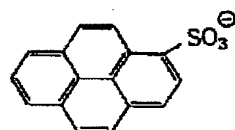
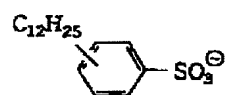
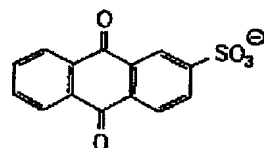
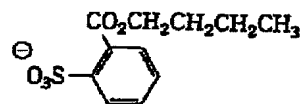
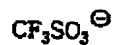
【化27】

(23)

43



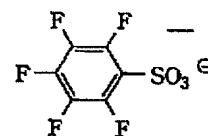
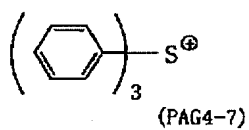
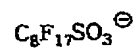
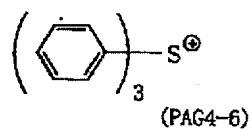
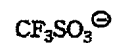
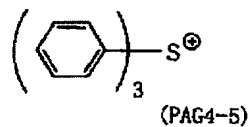
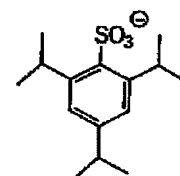
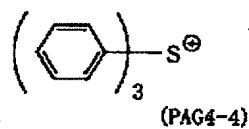
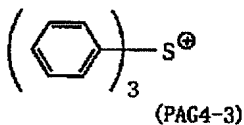
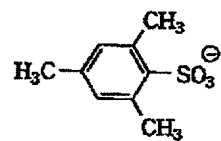
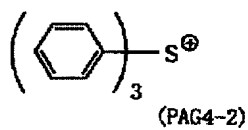
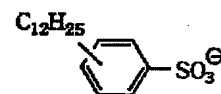
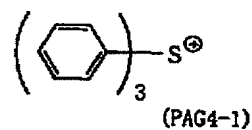
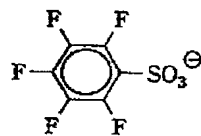
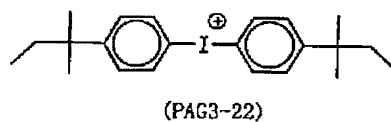
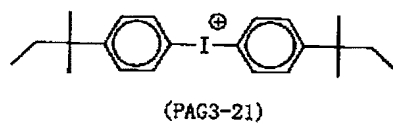
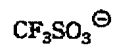
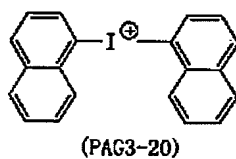
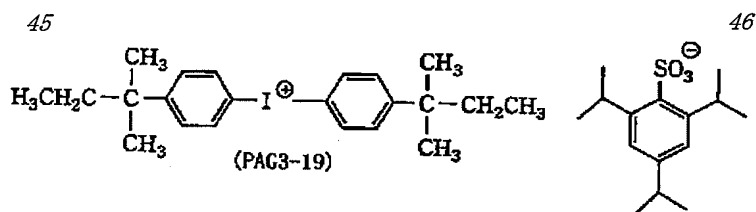
44



【0082】

【化28】

(24)



【0083】

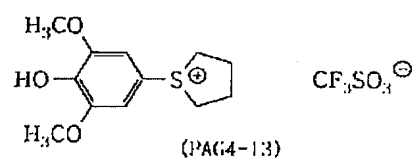
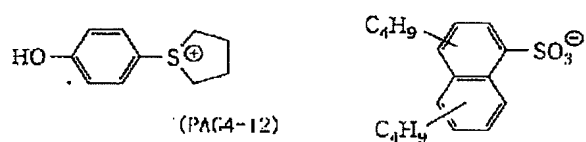
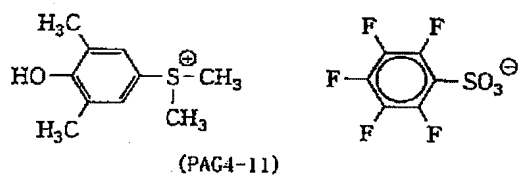
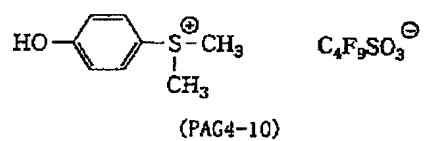
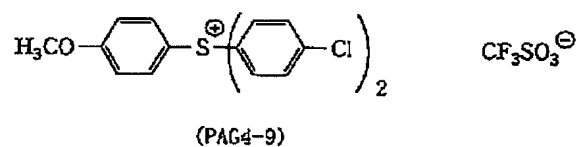
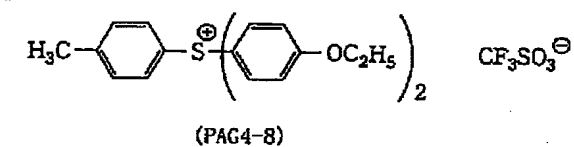
【化29】

(25)

47

【0084】

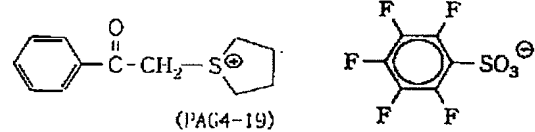
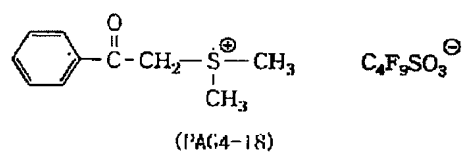
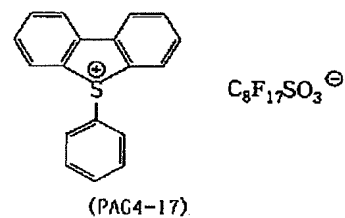
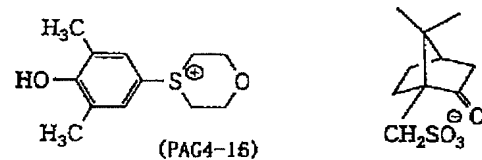
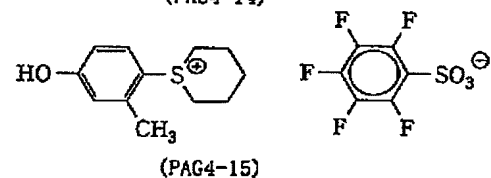
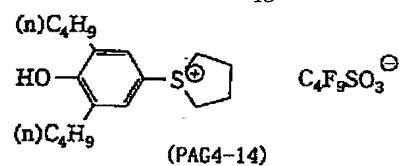
【化30】



【0085】

【化31】

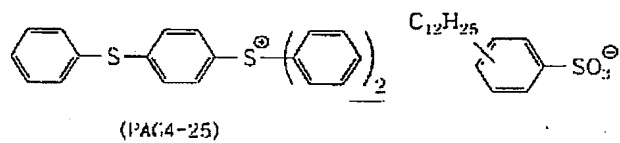
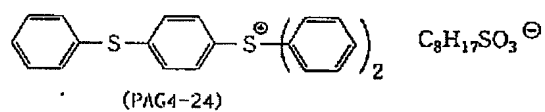
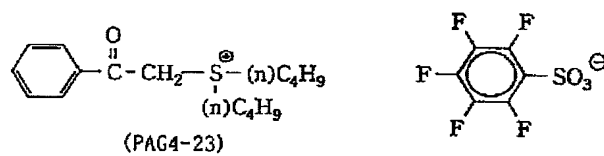
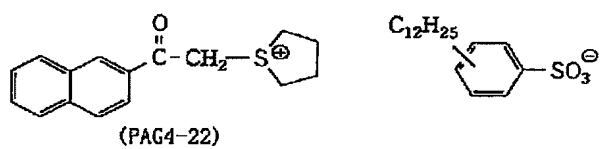
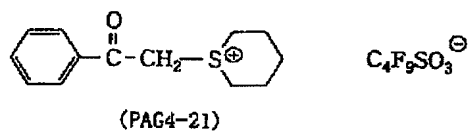
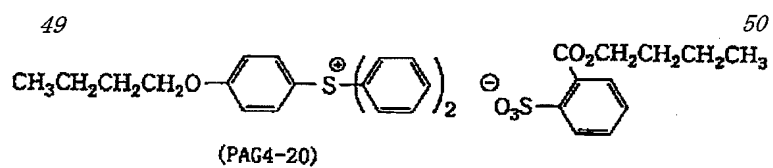
48



【0086】

【化32】

(26)

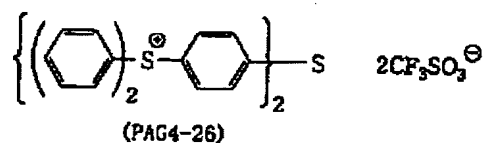


【0087】

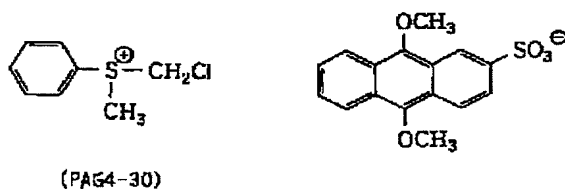
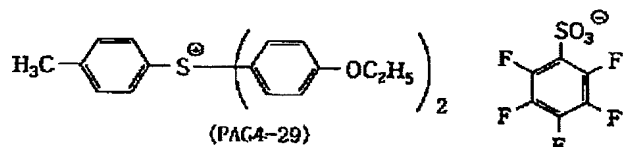
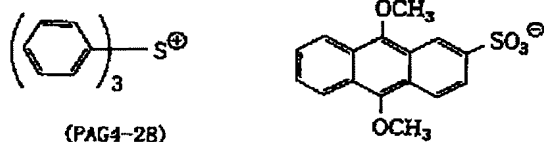
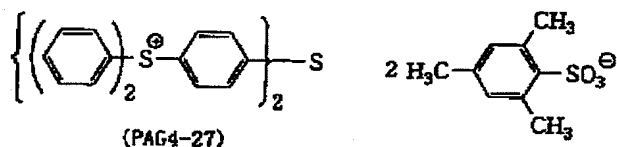
【化33】

(27)

51

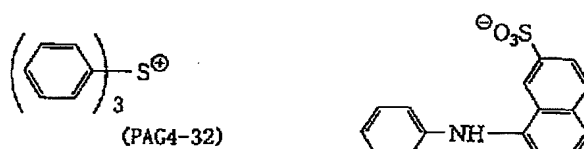
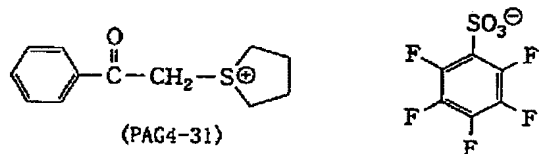


52



【0088】

* * 【化34】



【0089】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘

40 導体。

【0090】

【化35】



(PAG5)

【0091】式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

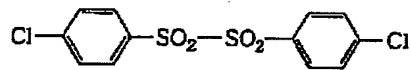
50

(28)

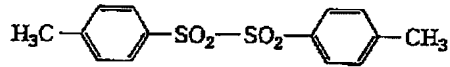
53

【0092】

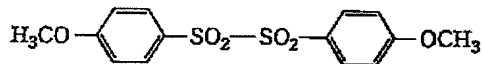
【化36】



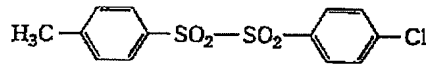
(PAG5-1)



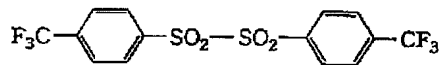
(PAG5-2)



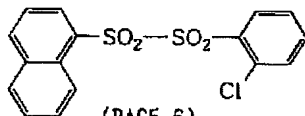
(PAG5-3)



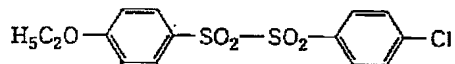
(PAG5-4)



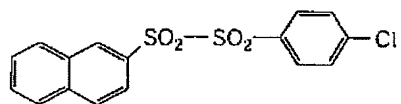
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)

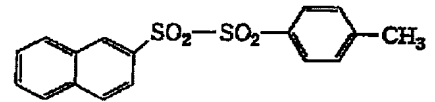


(PAG5-8)

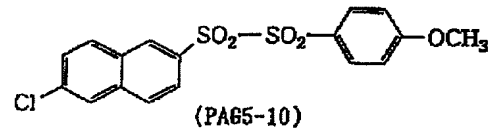
【0093】

【化37】

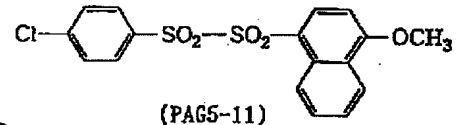
54



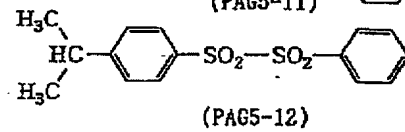
(PAG5-9)



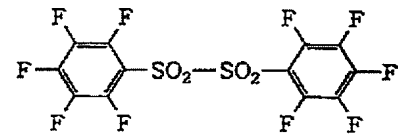
(PAG5-10)



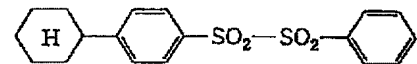
(PAG5-11)



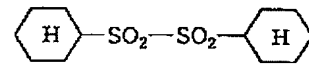
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)

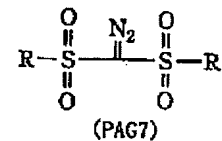


(PAG5-15)

【0094】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

30 【0095】

【化38】



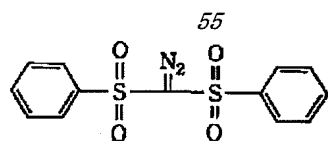
(PAG7)

【0096】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル
基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。具体例
としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限
40 定されるものではない。

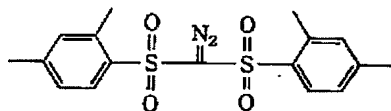
【0097】

【化39】

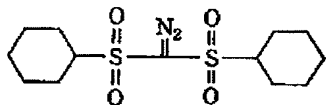
(29)



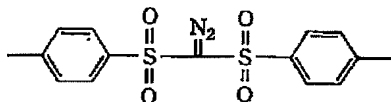
(PAG7-1)



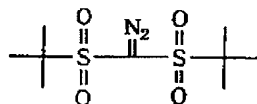
(PAG7-2)



(PAG7-3)



(PAG7-4)



(PAG7-5)

【0098】N-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物とともに併用してもよい酸発生剤の添加量は、N-ヒドロキシリミドのスルホン酸エステル化合物の100重量部に対し、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下である。

【0099】〔3〕本発明(C)の酸架橋剤
本発明においては、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。ここでは公知の

56

酸架橋剤を有効に使用することができる。好ましくは、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を1個以上、より好ましくは2~16個、更に好ましくは4~10個有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

【0100】更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

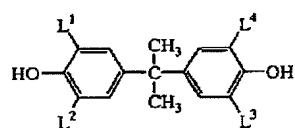
【0101】(i) 上記のフェノール化合物としては、好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3~5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

【0102】

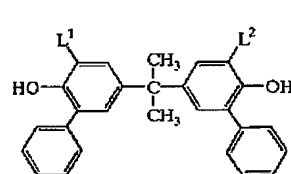
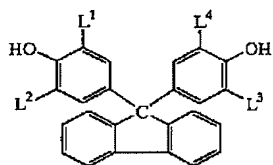
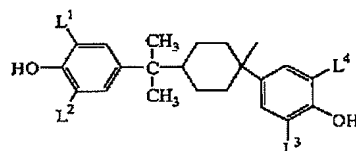
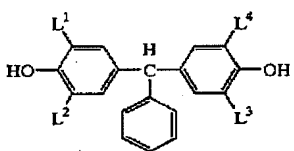
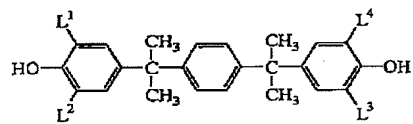
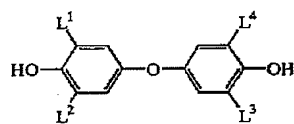
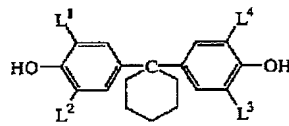
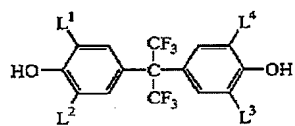
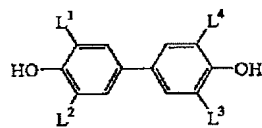
【化40】

(30)

57



58

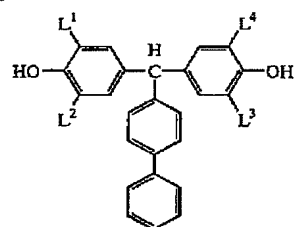


【0103】

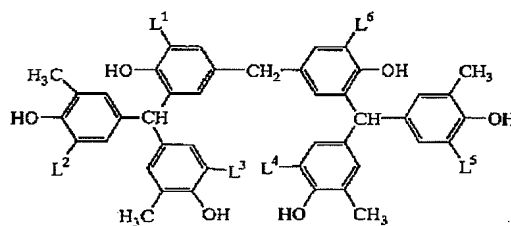
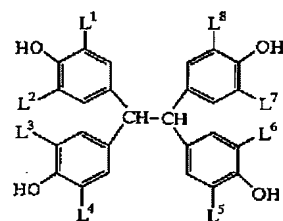
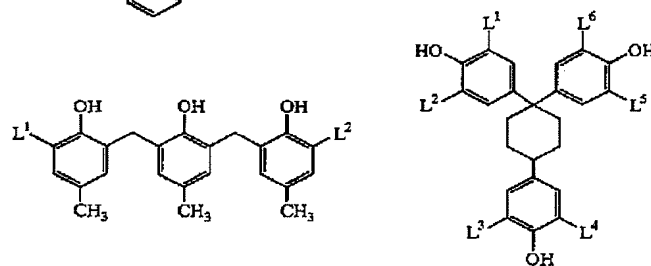
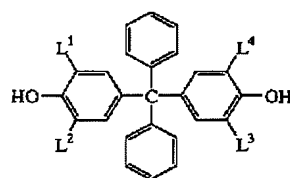
【化41】

(31)

59

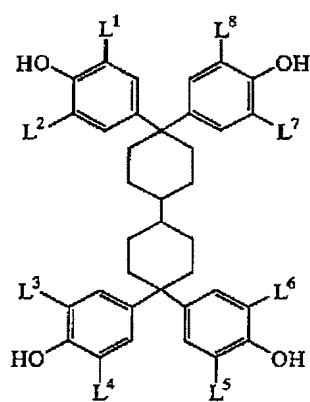
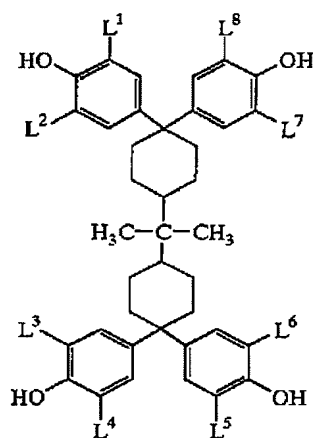


60



【0104】

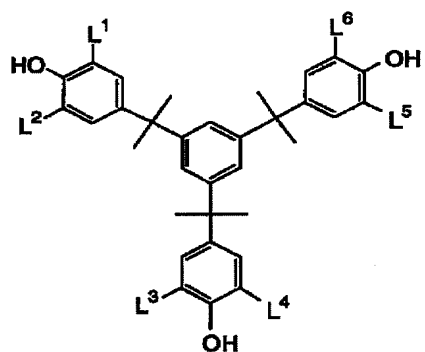
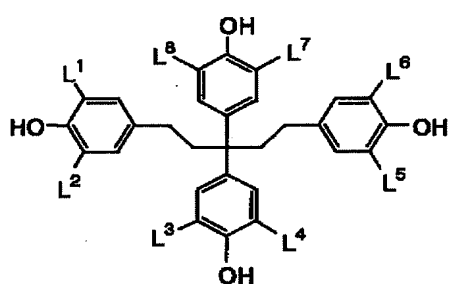
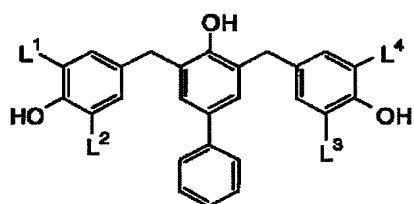
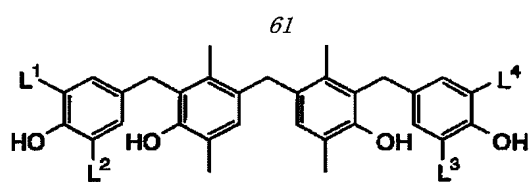
* * 【化42】



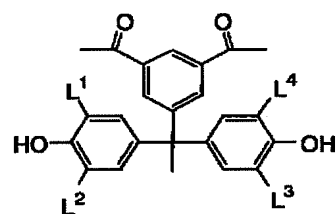
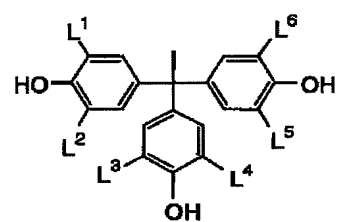
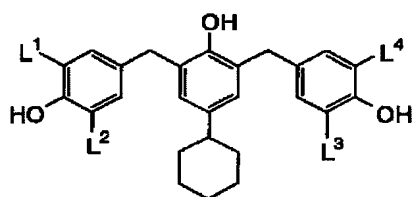
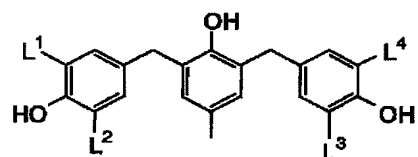
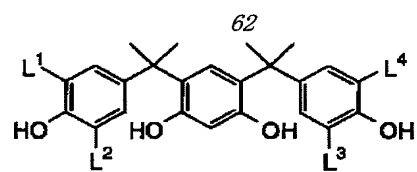
【0105】

【化43】

(32)

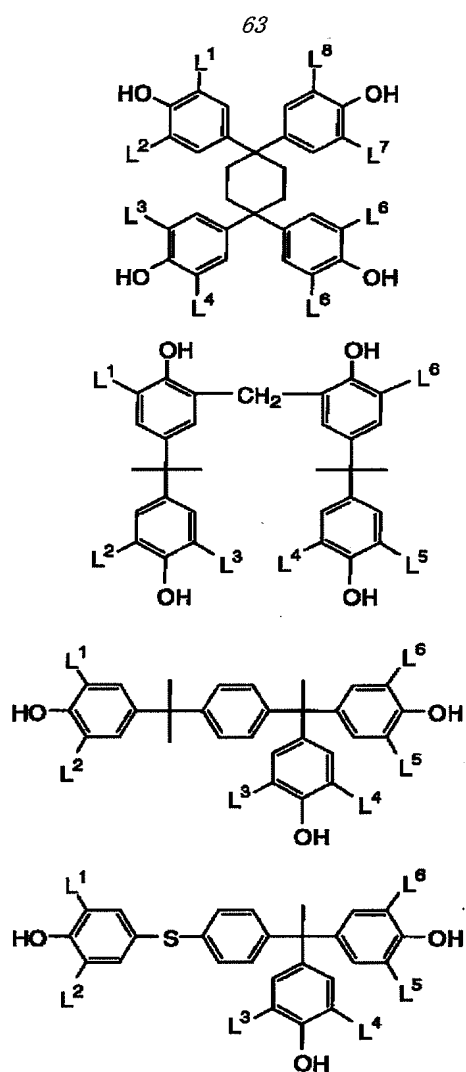


【0106】
【化44】



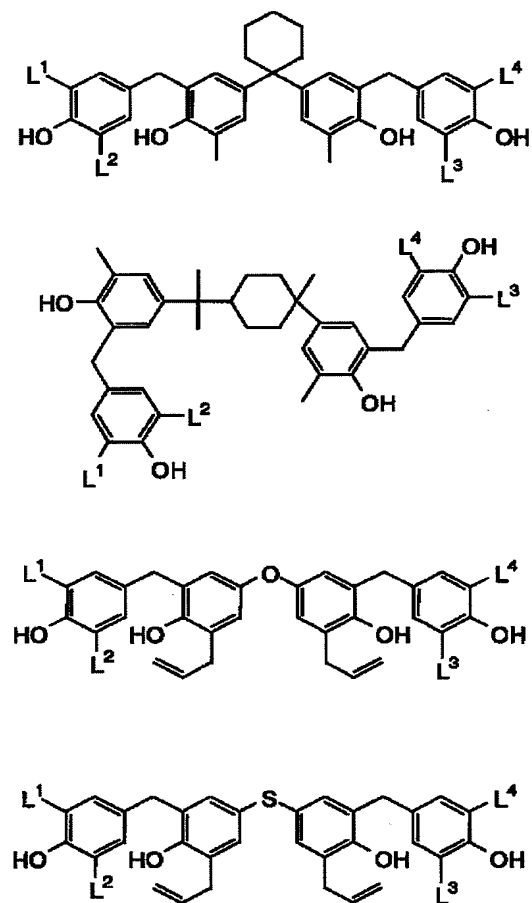
【0107】
【化45】

(33)



【0108】

【化46】



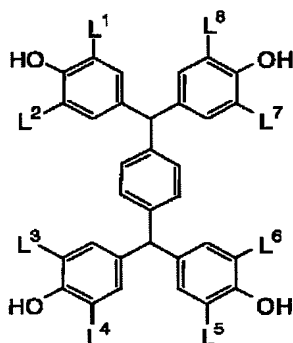
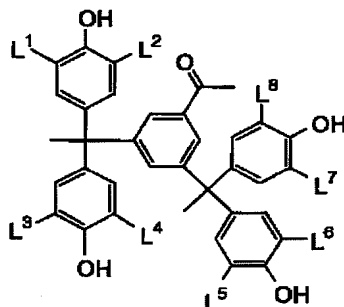
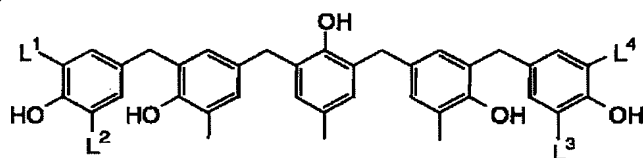
【0109】

30 【化47】

(34)

65

66



【0110】(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異な
っていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル
基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応
するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物

(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)と
ホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによ
って得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐた
めに、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具
体的には、特開平6-282067号、特開平7-64
285号等に記載されている方法にて合成することがで
きる。

【0111】アルコキシメチル基を有するフェノール誘
導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノ
ール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによ
って得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐ
ために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好まし
い。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載
されている方法にて合成することができる。このよう
にして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシ
メチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性
の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェ
ノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好まし
い。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせ

て2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あ
るいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘
導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合
わせて使用してもよい。

【0112】(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-
アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル
基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「E
P-A」と記載する)第0,133,216号、西独特
許第3,634,671号、同第3,711,264号
に開示された単量体及びオリゴマー-メラミン-ホルム
アルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合
物、EP-A第0,212,482号に開示されたアル
コキシ置換化合物等が開示されたベンゾグアナミン-ホ
ルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。更に好ましい例
としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキ
シメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-ア
シルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒ
ド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導
体が特に好ましい。

【0113】(iii) エポキシ化合物としては、一
つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリ
ゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることがで
きる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリン
との反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒ

(35)

67

ド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4, 026, 705号公報、英国特許第1, 539, 192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0114】架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、一般的に3～65重量%、好ましくは5～50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、65重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0115】本発明において、上述の(i)フェノール化合物に、例えば上述のような他の架橋剤(ii)、(iii)を併用することもできる。上記のフェノール誘導体に加えて併用する他の架橋剤の比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

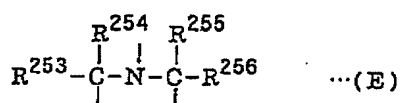
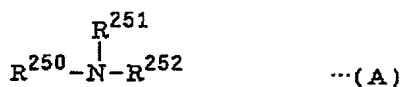
【0116】〔4〕本発明の組成物に使用してもよいその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に有機塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

【0117】〔4〕-1 有機塩基性化合物
本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0118】

【化48】



【0119】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R

68

251とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0120】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0121】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0122】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定され

(36)

69

るものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0123】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5 ~ 300 であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

【0124】〔4〕-2 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0125】〔4〕-3 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0126】ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム

(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフ

70

ッ素系又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフッローNo. 75、No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0127】本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0128】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次に電子線(75keV以上の加速電圧条件下)又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0129】本発明のネガ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン

(37)

71

である。

【0130】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0131】【合成例1（樹脂例（1）の合成）】脱水したテトラヒドロフラン500mlに重合触媒としてn-ブチルリチウム0.004モルを添加し、-78℃に冷却した後、同じく-78℃に冷却した3-tert-ブトキシシスチレン35g（0.20モル）のテトラヒドロフラン20ml溶液を加えて1時間攪拌させた。その後、反応液にメタノール10mlを加え、重合反応を停止させた。得られた反応液を攪拌下、メタノール中に投入することにより、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾過、乾燥した後、アセトン300mlに溶解し、36%塩酸を3ml加えて、60℃にて8時間、加熱攪拌させた。その後イオン交換水2L中に、攪拌下投入することにより、白色の樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂（1）19.2gを得た。NMR測定により、樹脂の構造が化合物例

（1）であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポリスチレン換算）で5,100、分子量分布（Mw/Mn）で1.1であった。

【0132】【合成例2（樹脂例（19）の合成）】合成例1の3-tert-ブトキシシスチレン35gの代わりに、3-tert-ブトキシシスチレン24.7g（0.14モル）と4-tert-ブトキシシスチレン10.6g（0.06モル）を用い、その他は合成例1と同様にして、本発明の樹脂（19）18.6gを合成した。NMR測定により、樹脂の構造が化合物例（1）であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポリスチレン換算）で4,900、分子量分布（Mw/Mn）で1.1であった。

【0133】【合成例3（樹脂例（24）の合成）】合成例1の3-tert-ブトキシシスチレン35gの代わりに、3-tert-ブトキシシスチレン30g（0.17モル）と3,4-ジメトキシシスチレン4.9g（0.03モル）を用い、その他は合成例1と同様にして、本発明の樹脂（24）19.6gを合成した。NMR測定により、樹脂の構造が化合物例（1）であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポ

72

*リスチレン換算）で4,500、分子量分布（Mw/Mn）で1.2であった。

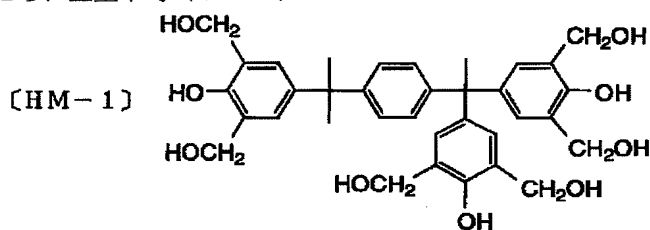
【0134】【合成例4（樹脂例（35）の合成）】3-tert-ブトキシシスチレン30g（0.17モル）、1-ビニルナフタレン4.6g（0.03モル）、重合開始剤2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業（株）製；商品名V-65）50mgを1-メトキシ-2-プロパノール80mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃に加熱した1-メトキシ-2-プロパノール20ml中に2時間かけて滴下した。2時間後開始剤50mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を濾過、乾燥後、アセトン300mlに溶解し、36%塩酸を3ml加えて60℃にて8時間、加熱攪拌させた。その後イオン交換水2L中に、攪拌下投入することにより、白色の樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、メタノールに溶解しヘキサン中に再沈させることを2度繰り返し、本発明の樹脂（35）15.8gを得た。NMR測定により、樹脂の構造が化合物例（35）であることを確認し、またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均（Mw：ポリスチレン換算）で6,800、分子量分布（Mw/Mn）で1.3であった。以下、同様にして本発明（B）の樹脂を合成した。

【0135】架橋剤〔HM-1〕の合成

1-〔 α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-〔 α , α -ビス（4-ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン20g（本州化学工業（株）製T-risp-PA）を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0136】

【化49】



【0137】架橋剤〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェ

(38)

73

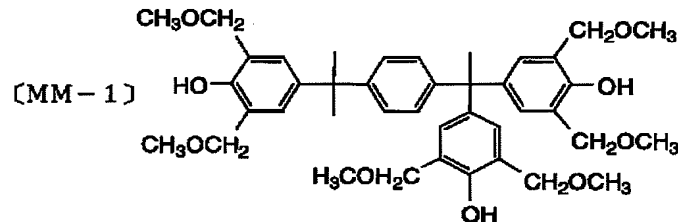
ノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることによ*

74

り、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0138】

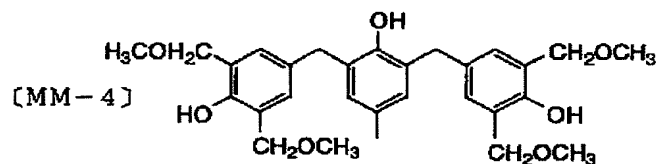
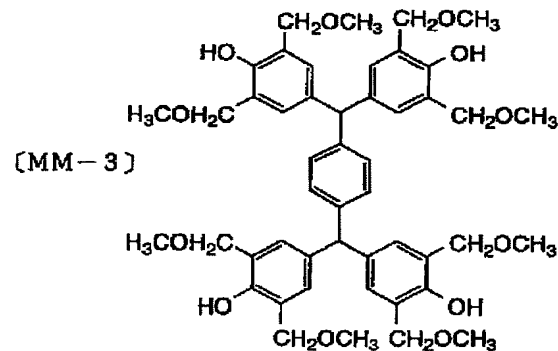
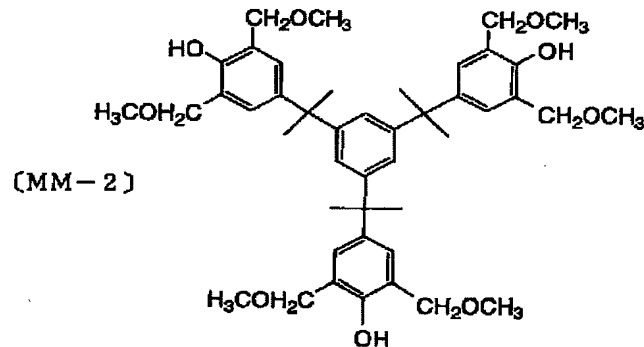
【化50】



【0139】さらに、同様に以下に示すフェノール誘導体を合成した。

※【0140】

【化51】



【0141】〔実施例1～50及び比較例1a～4b〕

(1) レジストの塗設

下記表1に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.8g/プロピレングリコールモノメチルエーテル1.7gに溶解し、これにトリフェニルイミダゾール0.01gと界面活性剤としてメガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）0.0

1gを添加して、本発明のレジスト組成物を調整した。

【0142】他に使用した有機塩基性化合物、界面活性剤は以下のものである。

（有機塩基性化合物）

B-1： 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

B-2： 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

(39)

75

B-3: 4-ジメチルアミノピリジン
 B-4: 1, 8-ジアザピシクロ[5. 4. 0]ウンデ
 カー7-エン
 B-5: N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチ
 オウレア
 (界面活性剤)
 W-1: メガファック R08 (大日本インキ化学工
 業社製)
 W-2: メガファック F-176 (大日本インキ化
 学工業社製)
 W-3: トロイゾル S-366 (トロイケミカル社
 製)

76

* W-4: ポリシロキサンポリマー KP-341 (信
 越化学工業社製)
 W-5: サーフロン S-382 (旭硝子社製)
 【0143】各試料溶液を0.1 μ mのテフロン (登録
 商標) フィルターで濾過した後、スピンコーターにより
 ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー
 上に塗布し、110℃、90秒間真空密着型のホットブ
 レート上で加熱乾燥して、膜厚0.3 μ mのレジスト膜
 を得た。
 10 【0144】
 【表1】

*

表1

	樹脂 (1.05g)	酸発生剤(0.07g)	架橋剤(0.18g)
実施例1	(4)	PAG6-18	MM-1
実施例2	(8)	PAG6-18	MM-1
実施例3	(19)	PAG6-18	MM-1
実施例4	(20)	PAG6-18	MM-1
実施例5	(24)	PAG6-18	MM-1
実施例6	(28)	PAG6-18	MM-1
実施例7	(35)	PAG6-18	MM-1
実施例8	(40)	PAG6-18	MM-1
実施例9	(44)	PAG6-18	MM-1
実施例10	(52)	PAG6-18	MM-1
実施例11	(1)	PAG6-18	MM-1
実施例12	(1)	PAG6-16	MM-1
実施例13	(1)	PAG6-21	MM-1
実施例14	(1)	PAG6-31	MM-1
実施例15	(1)	PAG6-32	MM-1
実施例16	(1)	PAG6-31	MM-1
実施例17	(1)	PAG6-32	MM-1
実施例18	(1)	PAG6-31	MM-1
実施例19	(1)	PAG6-32	MM-1
実施例20	(1)	PAG6-16/PAG6-31=1/1	MM-1
実施例21	(1)	PAG6-16/PAG6-32=1/1	MM-1
実施例22	(1)	PAG6-31/PAG6-32=1/1	MM-1
実施例23	(1)	PAG6-18/PAG3-4=1/1	MM-1
実施例24	(1)	PAG6-18/PAG1-3=1/1	MM-1
実施例25	(1)	PAG6-18/PAG2-9=1/1	MM-1

【0145】

【表2】

(40)

77

78

表1 (続き)

	樹脂 (1.05g)	酸発生剤(0.07g)	架橋剤(0.18g)
実施例 2 6	(1)	PAG6-18/PAG3-22=1/1	MM-1
実施例 2 7	(1)	PAG6-18/PAG3-20=1/1	MM-1
実施例 2 8	(1)	PAG6-18/PAG4-3=1/1	MM-1
実施例 2 9	(1)	PAG6-18/PAG5-2=1/1	MM-1
実施例 3 0	(1)	PAG6-18/PAG7-4=1/1	MM-1
実施例 3 1	(1)/(8) =1/1	PAG6-18	MM-1
実施例 3 2	(1)/(28) =1/1	PAG6-18	MM-1
実施例 3 3	(1)/(40) =1/1	PAG6-18	MM-1
実施例 3 4	(1)	PAG6-18/III-3=1/1	MM-1
実施例 3 5	(1)	PAG6-18	MM-2
実施例 3 6	(1)	PAG6-18	MM-3
実施例 3 7	(1)	PAG6-18	MM-4
実施例 3 8	(4)	PAG6-18	CL-1
実施例 3 9	(8)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 0	(19)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 1	(20)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 2	(24)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 3	(28)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 4	(35)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 5	(40)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 6	(44)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 7	(52)	PAG6-18	CL-1
実施例 4 8	(1)/(4) =1/1	PAG6-18/PAG6-31=1/1	CL-1/MM-1=1/1
実施例 4 9	(1)/(8) =1/1	PAG6-18/PAG6-31=1/1	CL-1/MM-1=1/1
実施例 5 0	(1)/(28) =1/1	PAG6-18/PAG6-31=1/1	CL-1/MM-1=1/1
比較例 1 a	樹脂 (a)	PAG4-4	MM-1
比較例 2 a	樹脂 (b)	PAG4-5	CL-1
比較例 1 b	P-101	PAG4-7	CL-1
比較例 2 b	P-101	PAG4-5	CL-2
比較例 3 b	P-102	III-3	CL-2
比較例 4 b	P-101	PAG4-5	CL-1

【0146】なお表1中、樹脂(4)、(8)、(19)、(20)、(24)、(28)、(35)、(40)、(44)、(52)の組成(モル比)及び分子量*は以下の通りである。また比較例で使用した樹脂(a)、樹脂(b)は以下のものである。

【0147】

(4) : $M_w=5,500$ 、 $M_w/M_n=1.2$
 (8) : $M_w=6,400$ 、 $M_w/M_n=1.2$
 (19) : $x/y=70/30$ 、 $M_w=4,900$ 、 $M_w/M_n=1.1$
 (20) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=5,800$ 、 $M_w/M_n=1.1$
 (24) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=4,500$ 、 $M_w/M_n=1.2$
 (28) : $x/y=80/20$ 、 $M_w=5,200$ 、 $M_w/M_n=1.2$
 (35) : $x/y=85/15$ 、 $M_w=6,800$ 、 $M_w/M_n=1.3$
 (40) : $x/y=80/20$ 、 $M_w=6,300$ 、 $M_w/M_n=1.1$
 (44) : $x/y/z=85/10/5$ 、 $M_w=4,600$ 、 $M_w/M_n=1.2$
 (52) : $x/y=80/20$ 、 $M_w=7,200$ 、 $M_w/M_n=1.3$

【0148】

樹脂(a) : ポリ(3-ヒドロキシスチレン) (構造例(1))
 $M_w=9,700$ 、 $M_w/M_n=1.8$
 樹脂(b) : ポリ(4-ヒドロキシスチレン)

(41)

79

80

Mw=5,900、 Mw/Mn=1.1

P-101: ポリ(p-ヒドロキシスチレン) Mw 10,000

Mw/Mn=1.4

P-102: ノボラック樹脂

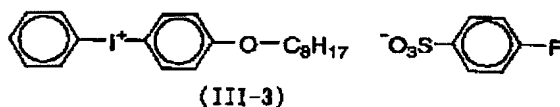
m-クレゾール/p-クレゾール=45/55 (モル比)

Mw 6,500

【0149】尚、表1における酸発生剤2種使用の場合の比は重量比である。表1における酸発生剤III-3は以下の化合物である。

【0150】

【化52】



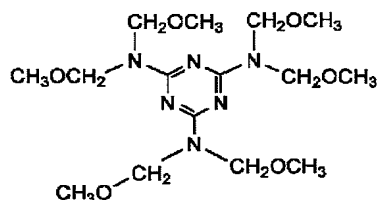
【0151】また、架橋剤CL-1、CL-2は以下のものである。

【0152】

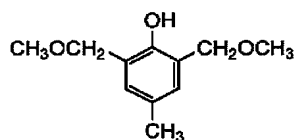
【化53】

(架橋剤)

CL-1:



CL-2:



【0153】(2)レジストパターンの作成
このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0154】(3)感度は、0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射量を感度とし、その照射量における限界解像力(ラインとス

ペースが分離解像)を解像力とした。0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射量を感度とした。

10

【0155】PCD、PED安定性の評価は次のように行った。上記(1)の方法で塗設されたレジスト膜を電子線描画装置内で120分放置した後、(2)の方法によりレジストパターンを形成した。(3)の方法により求めた最小照射量(この場合は、レジスト膜形成後、直ちに照射)と同一の照射量で解像できる最小のパターンサイズを求め、このサイズと(3)で得られた限界解像力との差が3%以内であるものをPCD安定性合格とした。また、レジストパターンを形成する際に、照射後、電子線描画装置内で120分放置する工程を加える以外

20

30

は(2)と同様の方法で実施した。(3)の方法により求めた最小照射量(この場合は、レジスト膜形成後、直ちに照射)と同一の照射量で解像できる最小のパターンサイズを求め、このサイズと(3)で得られた限界解像力との差が3%以内であるものをPED安定性合格とした。そして、PCD安定性及びPED安定性ともに合格のレジストを◎、PCD安定性及びPED安定性の一方のみが合格のレジストを○、PCD安定性及びPED安定性ともに不合格のレジストを×、と評価した。

【0156】〔パーティクル数と経時保存後のパーティクル数の増加数〕:上記のように調製したネガ型レジスト組成物溶液(塗液)について調液直後(パーティクル初期値)と、40℃で1週間放置した後(経時後のパーティクル数)の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。パーティクル初期値とともに、(経時後のパーティクル数) - (パーティクル初期値)で計算されるパーティクル増加数を評価した。尚、パーティクルは、レジスト組成物液1ml中の0.25μm以上のパーティクルの数をカウントした。パーティクル数が10以下を○、11以上を×とした。パーティクル数の増加数が5以下を○、6以上を×とした。上記の性能評価結果を表2に示した。

40

【0157】

【表3】

(42)

81

82

表2

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (μm)	パーティクル 初期値	パーティクル 増加数	PCD 及び PED	プロファ イル
実施例 1	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 2	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 3	7	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 4	5	0.09	○	○	◎	矩形
実施例 5	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 6	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 7	5	0.10	○	○	◎	矩形
実施例 8	4	0.10	○	○	◎	矩形
実施例 9	6	0.07	○	○	◎	矩形
実施例 10	4	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 11	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 12	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 13	6	0.07	○	○	◎	矩形
実施例 14	4	0.07	○	○	◎	矩形
実施例 15	5	0.07	○	○	◎	矩形
実施例 16	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例 17	5	0.07	○	○	◎	矩形
実施例 18	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 19	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例 20	7	0.09	○	○	◎	矩形
実施例 21	5	0.09	○	○	◎	矩形
実施例 22	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 23	5	0.10	○	○	◎	矩形
実施例 24	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例 25	4	0.09	○	○	◎	矩形

【0158】

【表4】

(43)

83

84

表2 (続き)

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (μm)	パーティクル 初期値	パーティクル 増加数	PCD 及び PED	プロファ イル
実施例26	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例27	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例28	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例29	5	0.07	○	○	◎	矩形
実施例30	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例31	4	0.07	○	○	◎	矩形
実施例32	4	0.09	○	○	◎	矩形
実施例33	7	0.09	○	○	◎	矩形
実施例34	7	0.10	○	○	◎	矩形
実施例35	4	0.08	○	○	◎	矩形
実施例36	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例37	5	0.10	○	○	◎	矩形
実施例38	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例39	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例40	5	0.10	○	○	◎	矩形
実施例41	6	0.08	○	○	◎	矩形
実施例42	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例43	6	0.10	○	○	◎	矩形
実施例44	4	0.09	○	○	◎	矩形
実施例45	6	0.09	○	○	◎	矩形
実施例46	5	0.07	○	○	◎	矩形
実施例47	5	0.09	○	○	◎	矩形
実施例48	4	0.07	○	○	◎	矩形
実施例49	5	0.08	○	○	◎	矩形
実施例50	7	0.08	○	○	◎	矩形
比較例1a	15	0.12	○	○	○	テーパー
比較例2a	24	0.25	×	×	○	テーパー
比較例1b	45	0.15	×	×	○	テーパー
比較例2b	40	0.17	×	×	×	テーパー
比較例3b	30	0.17	×	×	○	テーパー
比較例4b	40	0.17	×	×	○	テーパー

【0159】表2の結果より、本発明の組成を組み合わせたネガ型レジスト組成物は、比較例に比べ、感度、解像度、レジスト液の安定性、PED、PED安定性に優れていることが判る。

【0160】実施例1、8、9、18、19、20、31、38、39、48、49、及50において、有機塩基性化合物をそれぞれ、B-2、B-3、B-4、B-5に変更して実施したところ、同等の性能が得られた。また、実施例1、8、9、18、19、20、31、38、39、48、49、及50において、界面活性剤をそれぞれ、W-2、W-3、W-4、W-5に変更して実施したところ、同等の性能が得られた。実施例1、

* 8、9、18、19、20、31、38、39、48、49、及50において、溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに変更して同様に実施したところ、同様の効果が得られた。

【0161】[実施例1～6及び比較例29] 上記実施例1～6と、比較例2aの組成を用い、上記と同様にして作成したレジスト膜に対し、100KeVの加速電圧の条件で、電子線描画装置を用いて照射を行った。照射後に上記実施例と同様に加熱、現像、リンスを行い、得られたパターンを走査型電子線顕微鏡により観察した。上記実施例と同様に評価した結果を表3に示した。

* 【0162】

表3

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (μm)
実施例1	12	0.07
実施例2	12	0.07
実施例3	14	0.07
実施例4	10	0.08
実施例5	10	0.07
実施例6	12	0.07

(44)

85

比較例 2 a 4 2

【0163】表3の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例の組成物に対し、高加速電圧での電子線照射においても、諸特性に優れていることが判る。

【0164】更に実施例において特願2000-280035号と同様のX線照射を実施したところ良好な性能

86

0. 2 2

を示した。

【0165】

【発明の効果】本発明により、感度、解像度、レジスト液の安定性、PED、PED安定性に優れたネガ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターコード* (参考)
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
61/32		61/32	
63/00		63/00	Z
101/06		101/06	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA11
 AB16 AC05 AC06 AD01 BE00
 CB17 CB41 CB56 CC17 CC20
 FA17
 4J002 AA051 BC011 BC041 BC081
 BC101 BC111 BC121 BE041
 BF011 BG071 BG131 BQ001
 CC162 CC182 CC222 CC232
 CC242 CD052 CD062 EJ067
 EN008 ER028 EU028 EU048
 EU078 EU088 EU118 EU128
 EU138 EU148 EU238 EV077
 EV246 FD090 FD147 FD156
 FD310 GP03